s pn=jp 8277247

S4 1 PN=JP 8277247

t 4/3,ba/all

4/3,BA/1

DIALOG(R)File 352:DERWENT WPI

(c)1999 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

010930718

WPI Acc No: 96-427668/199643

XRAM Acc No: C96-134722

Mono-functional terphenyl cpds. used in liq. crystal materials - from which a chiral smectic or nematic polymer film can be obtained by in situ polymerisation of the terphenyl or precursor.

Patent Assignee: MERCK PATENT GMBH (MERE)

Inventor: COATES D; GOULDING M J; GREENFIELD S; GOULDING M

Number of Countries: 003 Number of Patents: 004

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
GB 2299333	A	19961002	GB 966297	A	19960326	C07C-069/653	199643
B							
JP 8277247	A	19961022	JP 9699476	A	19960329	C07C-069/54	199701
US 5750051	A	19980512	US 96623163	A	19960328	C09K-019/12	199826
GB 2299333	B	19981125	GB 966297	A	19960326	C07C-069/653	199849

Priority Applications (No Type Date): EP 95104633 A 19950329

Language, Pages: GB 2299333 (27); JP 8277247 (14)

Abstract (Basic): GB 2299333 A

New monofunctional reactive terphenyls have the formula (I):

R4 = CH2=CW-COO-, HWN-, CH2=CH-, CH2=CH-O-

or HS-CH2-(CH2)m-COO-;

W = H, Cl or 1 - 5 C alkyl;

m = 1 - 7;

P = 2 - 12 C alkylene, opt. with one or more non-adjacent CH2 gps. replaced with -O-;

L1 = H or F;

X = -O-, -S-, -COO-, -OCO- or a direct bond;

u = 0 or 1;

n = 1 - 8; and

m = 2 - 8.

Also claimed are:

(1) a copolymerisable precursor material comprising at least one polymerisable terphenyl of formula (I) above and at least one bifunctional reactive achiral cpd. of formula (II):

R4-(P)uMG1-(P)u-R4 (II)

MG1 = a mesogenic gp.

(2) a chiral smectic or nematic polymer film obtained by in situ (co)polymerisation of (i) or precursor (1) above.

USE - For producing cholesteric films that can be used in optical and electro-optical applications, e.g. as a broad-band polariser (claimed), and coloured films for decorative applications.

Films which are thermo-chromic can be used as reversible or irreversible temp. indicators, depending on their deg. of polymerisation. The terphenyls may also be used to produce a liq. crystal material as an anisotropic film or gel comprising a (co)polymer

of the terphenyl forming a permanently oriented network in a low mol.wt. liq. crystalline material.

ADVANTAGE - The new terphenyls yield chiral smectic or nematic polarisers with a broader band of helical pitch.

Dwg.0/0

R active t rphenyls

Patent Number: US5750051
Publication date: 1998-05-12
Inventor(s): GOULDING MARK (GB); COATES DAVID (GB); GREENFIELD SIMON (GB)
Applicant(s): MERCK PATENT GMBH (DE)
Requested Patent: JP8277247
Application Number: US19960623163 19960328
Priority Number (s): EP19950104633 19950329
IPC Classification: C09K19/12; C09K19/52; C08F22/00
EC Classification: C07C43/225, C07C69/54, C07C69/653, C09K19/12, C09K19/12B, C09K19/38, C07D303/22D, C07D303/24
Equivalents: GB2299333

Abstract

The invention relates to monofunctional reactive terphenyls of formula I  I in which R4 is CH2=CW-COO-,  HWN-, CH2=CH-, CH2=CH-O- or HS-CH2-(CH2)m-COO- with W being H, Cl or alkyl with 1-5 C atoms and m being 1-7, P is alkylene with up to 12 C atoms, it being also possible for one or more non adjacent CH2 groups to be replaced by -O-, L1 is H or F, X is -O-, -S-, -COO-, -OCO- or a single bond, u is 0 or 1, n is an integer 1 to 8, and m is an integer 2 to 8.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)公開特許公報（A）　(11)特許出願公開番号

特開平8－277247

(43)公開日　平成８年(1996)10月22日

(51)Int.Cl.[6]	識別記号	庁内整理番号	ＦＩ		技術表示箇所
Ｃ０７Ｃ　69/54		9546－4H	Ｃ０７Ｃ　69/54	Ｚ	
69/653		9546－4H	69/653		
Ｃ０９Ｋ　19/12		9279－4H	Ｃ０９Ｋ　19/12		
Ｇ０２Ｆ　1/13	５００		Ｇ０２Ｆ　1/13	５００	

審査請求　未請求　請求項の数９　ＦＤ　（全 14 頁）

(21)出願番号　特願平8－99476

(22)出願日　平成８年(1996)３月29日

(31)優先権主張番号　９５１０４６３３．３

(32)優先日　1995年３月29日

(33)優先権主張国　ドイツ（ＤＥ）

(71)出願人　591032596
メルク　パテント　ゲゼルシャフト　ミット　ベシュレンクテル　ハフトング
Ｍｅｒｃｋ　Ｐａｔｅｎｔ　Ｇｅｓｅｌｌｓｃｈａｆｔ　ｍｉｔ　ｂｅｓｃｈｒａｅｎｋｔｅｒ　Ｈａｆｔｕｎｇ
ドイツ連邦共和国　デー－64293　ダルムシュタット　フランクフルター　シュトラーセ　250

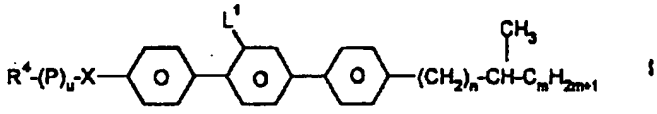
(74)代理人　弁理士　葛和　清司　（外１名）

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　反応性ターフェニル化合物

(57)【要約】
【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、液晶材料の製造に適する新規化合物を見出だすことにある。
【課題を解決する手段】上記課題が、下記式Ｉで表わされる一官能性反応性ターフェニル化合物を提供することによって解消される：

【化１】



Ｉ

式中、R^4は、CH_2＝CW－COO－、

【化２】



HWN－、CH_2＝CH－、CH_2＝CH－O－またはＨＳ－CH_2－（CH_2）$_n$－COO－であり、ここでＷはＨまたはＣｌであるか、またはＣ原子１～５個を有するアルキル基であり、そしてｍは１～７であり；Ｐは、１２個までのＣ原子を有するアルキレン基であり、この基中に存在する１個のCH_2基または隣接していない２個以上のCH_2基はまた、－Ｏ－により置き換えられていてもよく；L^1は、ＨまたはＦであり；Ｘは、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－または単結合であり；ｕは、０または１であり；ｎは、１～８の整数であり；そしてｍは、２～８の整数である。

1

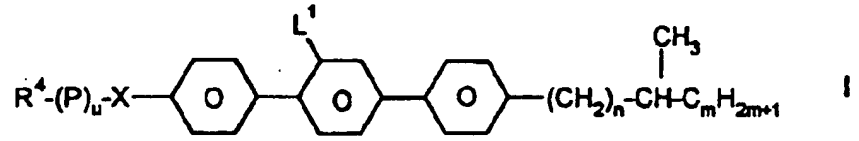
【特許請求の範囲】

【請求項１】　下記式Ｉで表わされる一官能性反応性タ＊

2

＊ーフェニル化合物：

【化１】



式中、Ｒ⁴は、$CH_2=CW-COO-$、

【化２】



ＨＷＮ－、$CH_2=CH-$、$CH_2=CH-O-$またはＨＳ－$CH_2-(CH_2)_0-COO-$であり、ここでＷはＨまたはＣｌであるか、またはＣ原子１～５個を有するアルキル基であり、そしてｍは１～７であり；Ｐは、１２個までのＣ原子を有するアルキレン基であり、この基中に存在する１個のCH_2基または隣接していない２個以上のCH_2基はまた、－Ｏ－により置き換えられていてもよく；Ｌ¹は、ＨまたはＦであり；Ｘは、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－または単結合であり；ｕは、０または１であり；ｎは、１～８の整数であり；そしてｍは、２～８の整数である。

【請求項２】　式Ｉにおいて、ｎが１であり、そしてｍが２である、一官能性反応性ターフェニル化合物。

【請求項３】　共重合可能な前駆材料であって、請求項１における式Ｉで表わされる重合可能なターフェニル化合物の少なくとも１種および式ＩＩ：

$R^4-(P)_0-MG^1-(P)_0-R^4$　　ＩＩ

式中、Ｒ⁴、Ｐおよびｕは前記の意味を有し、そしてＭＧ¹は中間相形成基である、で表わされる二官能性反応性の非カイラル化合物の少なくとも１種からなる、共重合可能な前駆材料。

【請求項４】　請求項３に記載の共重合可能な前駆材料であって、式ＩＩで表わされる二官能性反応性の非カイラル化合物の少なくとも１種および式Ｉにおいて、Ｒ⁴が式

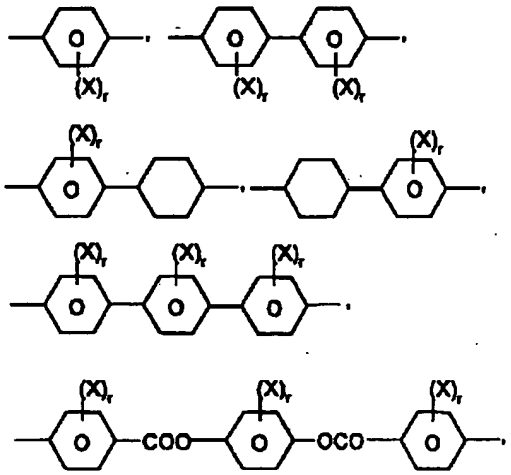
$$CH_2=\underset{\displaystyle W}{\underset{|}{C}}-COO-$$

式中、Ｗは請求項１に記載の意味を有する、で表わされるアクリレート基である、反応性のカイラルターフェニル化合物の少なくとも１種からなる、請求項３に記載の共重合可能な前駆材料。

【請求項５】　式ＩＩで表わされる化合物の少なくとも１種および式Ｉにおいて、Ｒ⁴が式　$CH_2=CH-O-$で表わされるビニルエーテル基である、化合物の少なくとも１種からなる、請求項３に記載の共重合可能な前駆材料。

【請求項６】　式ＩＩ中のＭＧ¹が、

【化３】



各式中、ＸはＣＮまたはＦであり、そしてｒは０、１または２である、から選択される、請求項３～５のいずれか一項に記載の共重合可能な前駆材料。

【請求項７】　式Ｉで表わされる重合可能なターフェニル化合物または請求項３～６のいずれか一項に記載の共重合可能な材料をその場で（共）重合させることによって得られる、カイラルスメクティックまたはネマティックポリマー薄膜。

【請求項８】　可視部波長の光を選択的に反射することができる、請求項７に記載のポリマー薄膜。

【請求項９】　請求項７～８に記載のポリマー薄膜の巾広（ｂｒｏａｄ－ｂａｎｄ）偏光子としての使用。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】本発明は、一官能性反応性ターフェニル化合物および異方性薄膜またはゲルの形態の液晶材料に関する。

【０００２】

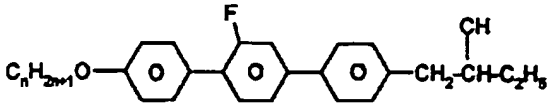
【従来の技術】ＥＰ０６０６９４０には、カイラル反応性の中間相形成化合物と非カイラル反応性の中間相形成化合物との共重合によって得られる巾広（ｂｒｏａｄ－ｂａｎｄ）コレステリック偏光子が記載されている。巾広のらせんピッチを有するカイラルスメクティックまたはカイラルネマティック偏光子を生成するカイラル反応性化合物が求められている。この課題が、式Ｉで表わされる化合物を使用することによって解消することができる。

【０００３】Ｌ．Ｋ．Ｍ．Ｃｈａｎ等によるＭｏｌ．Ｃ

3

ｒｙｓｔ．Ｌｉｑ．Ｃｒｙｓｔ．１５８Ｂ、２０９（１９８８）には、下記式で表わされるカイラル低分子量ターフェニル化合物が記載されている：

【化４】



この種の重合性化合物に係わる示唆はなされていない。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、液晶材料の成分として有用な新規化合物を提供することにある。本発明のもう一つの課題は、重合した物質が低分子量液晶物質内で永続的に配向されたネットワークを形成＊

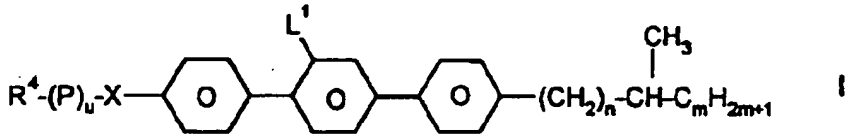
4

＊している、重合したモノトロピックまたはエナンシオトロピック液晶物質および低分子量液晶物質からなる異方性薄膜またはゲルの形態の液晶材料を提供することにある。本発明のもう一つの課題は、巾広のらせんピッチを有するカイラルスメクティックまたはカイラルネマティック偏光子を生成するカイラル反応性化合物を提供することにある。

【０００５】

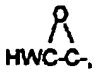
【課題を解決するための手段】本発明により、下記式Ｉで表わされる化合物を提供することによって、上記課題が解決されることが見出された。従って、本発明は、下記式Ｉで表わされる一官能性ターフェニル化合物に関する：

【化５】



【０００６】式中、Ｒ⁴は、$CH_2=CW-COO-$、

【化６】



$HWN-$、$CH_2=CH-$、$CH_2=CH-O-$または$HS-CH_2-(CH_2)_n-COO-$であり、ここでＷはＨまたはＣｌであるか、またはＣ原子１～５個を有するアルキル基であり、そしてｍは１～７であり；Ｐは、１２個までのＣ原子を有するアルキレン基であり、この基中に存在する１個のCH_2基または隣接していない２個以上のCH_2基はまた、－Ｏ－により置き換えられていてもよく；Ｌ¹は、ＨまたはＦであり；Ｘは、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－または単結合であり；ｕは、０または１であり；ｎは、１～８の整数であり；そしてｍは、２～８の整数である；

【０００７】本発明はまた、重合したモノトロピックまたはエナンシオトロピック液晶物質および低分子量液晶物質からなる異方性薄膜またはゲルの形態の液晶材料に関し、この液晶材料は、重合した物質ａ）が低分子量液晶物質ｂ）中で永続的に配向されたネットワークを形成しており、この重合した物質ａ）が式Ｉで表わされる重合可能なカイラルターフェニル化合物の（共）－重合によって得られることを特徴とする材料である。

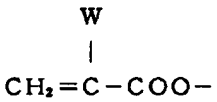
【０００８】本発明の好適態様には、下記の態様がある：

ａ）式Ｉにおいて、ｎが１であり、そしてｍが２である、一官能性反応性ターフェニル化合物。

ｂ）少なくとも１種の式Ｉで表わされる重合可能なターフェニル化合物および少なくとも１種の式ＩＩ：

$R^4-(P)_u-MG^1-(P)_u-R^4$　　ＩＩ

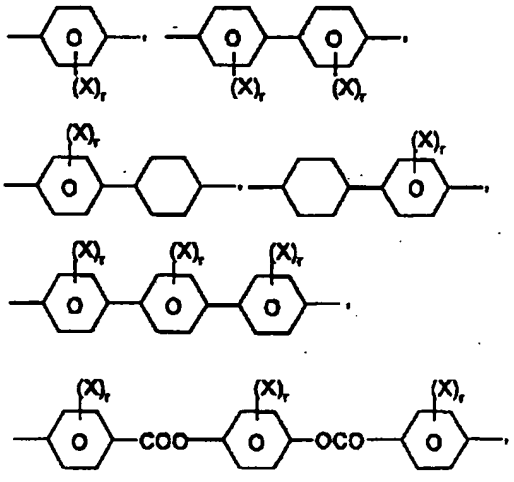
式中、Ｒ⁴、Ｐおよびｕは前記の意味を有し、そしてＭＧ¹は中間相形成基であり、特にＲ⁴は、



ここで、Ｗは前記の意味を有する、で表わされるアクリレート基であるか、またはＲ⁴は、式$CH_2=CH-O-$で表わされるビニルエーテル基である、で表わされる二官能性反応性の非カイラル化合物からなる共重合可能な前駆材料。

【０００９】ｃ）式ＩＩにおいて、ＭＧ¹が、

【化７】



各式中、ＸはＣＮまたはＦであり、そしてｒは０、１または２である、から選択される化合物を含有する共重合可能な前駆材料。

【００１０】本発明のもう一つの態様は、式Ｉで表わされる重合可能なターフェニル化合物またはこのようなタ

5　　6

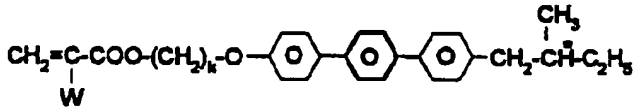
ーフェニル化合物を含有する共重合可能な材料をその場で（共）重合させることによって得られる、カイラルスメクティックまたはネマティックポリマー薄膜、特に可視部波長の光を選択的に反射することができるポリマー薄膜にある。さらにまた、本発明はこのようなポリマー薄膜を巾広偏光子として使用することに関する。本発明のもう一つの態様は、

ａ）モノマー状態の式Ｉで表わされる化合物または共重合可能な前駆材料を、ＵＶ遮断剤および場合により、添＊加剤の存在の下に、配向させる（ordering）工程、および

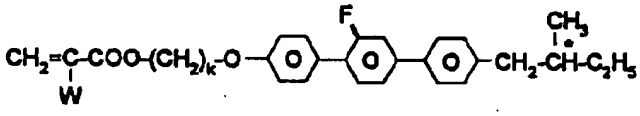
ｂ）生成する配向された前駆材料をその場でＵＶ重合させる工程、からなる工程によって得られるカイラルスメクティックＣ薄膜にある。

【００１１】式Ｉで表わされる好適化合物には、下記の式Ｉ１～Ｉ１０で表わされる化合物がある：

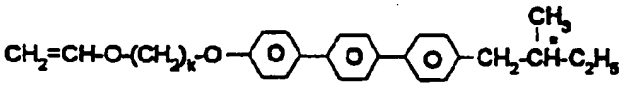
【化８】



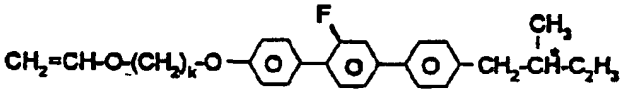
I1



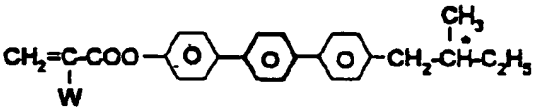
I2



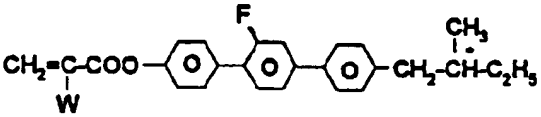
I3



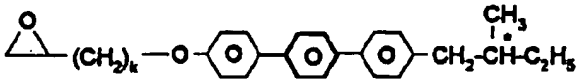
I4



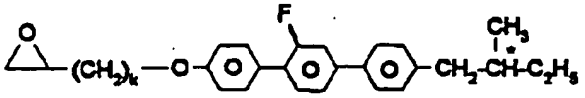
I5



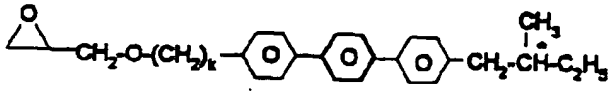
I6



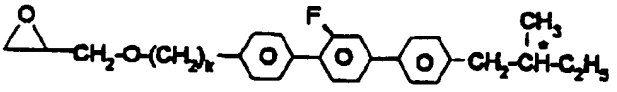
I7



I8



I9



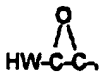
I10

各式中、Ｗは前記意味を有し、ｋは２～１０の整数である。

7

【0012】式I、I1～I10において、R'はCH_2＝CW－COO－、CH_2＝CH－O－、

【化9】

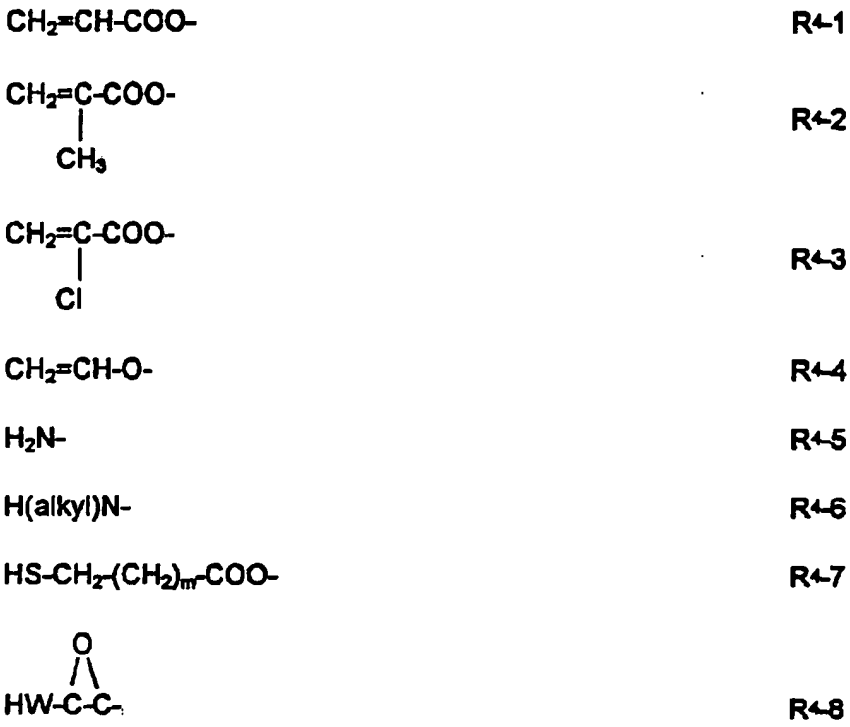


HWN－、CH_2＝CH－またはHS－CH_2－（C＊H_2）$_a$－COO－であり、ここでWはHまたはClであるか、またはC原子1～5個を有するアルキル基であり、そしてmは1～7である。

8

【0013】好ましくは、R'はビニルエーテル基、アクリレート基、アミノ基またはメルカプト基であり、特に好ましくは、R'は下記の意味を有する：

【化10】



式中、alkylはC_1～C_3－アルキルを表わし、そしてmは1～5である。

【0014】式I、I1～I9で表わされる化合物において、スペーサー型基Pは24個までのC原子を有するアルキレンであり、この基中に存在する1個のCH_2基または隣接していない2個以上のCH_2基はまた、－O－により置き換えられていてもよい。Pがアルキレンである場合に、Pは直鎖状または分枝鎖状であることができる。Pは特に好ましくは、エチレン、プロピレン、ブチレン、1－メチループロピレン、2－メチループロピレン、ペンチレン、1－メチループチレン、2－メチループチレン、ヘキシレン、2－エチループチレン、1，3－ジメチループチレン、ヘプチレン、1－メチルヘキシレン、2－メチルヘキシレン、3－メチルヘキシレン、4－メチルヘキシレン、5－メチルヘキシレン、6－メチルヘキシレン、オクチレン、3－エチルーヘキシレン、ノニレン、1－メチルーオクチレン、2－メチルオクチレン、7－メチルオクチレン、デシレン、ウンデシレン、ドデシデン、2－メチルウンデシレン、2，7，5－トリメチルーノニレンまたは3－プロピルーノニレンである。

【0015】Pがモノ－またはポリオキサアルキレンである場合に、Pは直鎖状または分枝鎖状であることができる。特に、Pは1－オキサーエチレン、1－オキサープロピレン、2－オキサープロピレン、1－オキサーブチレン、2－オキサブチレン、1，3－ジオキサブチレン、1－オキサーペンチレン、2－オキサーペンチレン、3－オキサーペンチレン、2－オキサー3－メチルーブチレン、1－オキサーヘキシレン、2－オキサーヘキシレン、3－オキサーヘキシレン、1，3－ジオキサーヘキシレン、1，4－ジオキサーヘキシレン、1，5－ジオキサーヘキシレン、1－オキサーヘプチレン、2－オキサーヘプチレン、1，3－ジオキサーヘプチレン、1，4－ジオキサーヘプチレン、1，5－ジオキサーヘプチレン、1，6－ジオキサーヘプチレン、1，3，5－トリオキサーヘプチレン、1－オキサーオクチレン、2－オキサーオクチレン、3－オキサーオクチレン、4－オキサーオクチレン、1，3－ジオキサーオクチレン、1，4－ジオキサーノニレン、1，4－ジオキサーデシレン、1，4－ジオキサーウンデシレンおよび1，3，5－トリオキサードデシレンである。

【0016】Xは、－O－、－S－、－COO－、－OCO－または単結合であり、特に－O－、－COO－、－OCO－または単結合である。Xが－O－、－S－ま

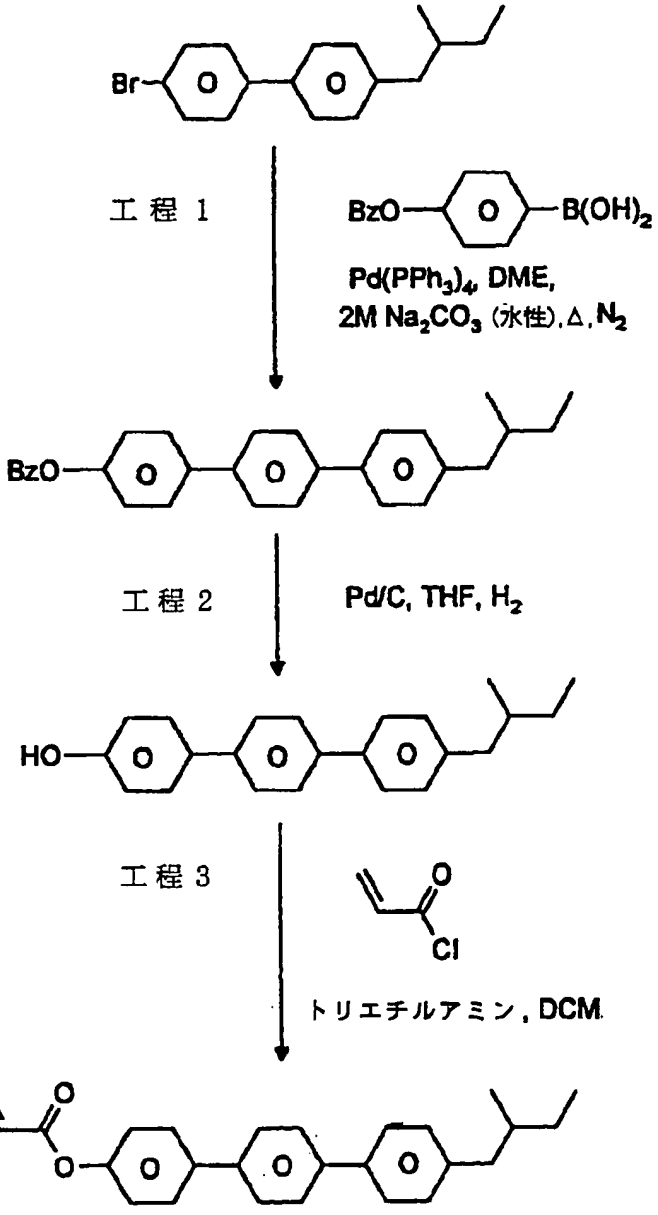
たは－ＯＣＯ－である場合に、Ｑ中に存在し、隣接するＣＨ₂基は－Ｏ－により置き換えられることはない。好適なカイラル基

$$-(CH_2)_a-CH(CH_3)-C_bH_{2b+1}$$

はそれぞれ独立して、２－メチルブチル、２－メチルペ＊ンチル、３－メチルペンチル、２－エチルヘキシル、２－プロピルペンチル、特に２－メチルブチル、４－メチルヘキシルである。本発明のターフェニル化合物は下記の反応経路に従い製造することができる：

【００１７】

【化１１】反応経路１

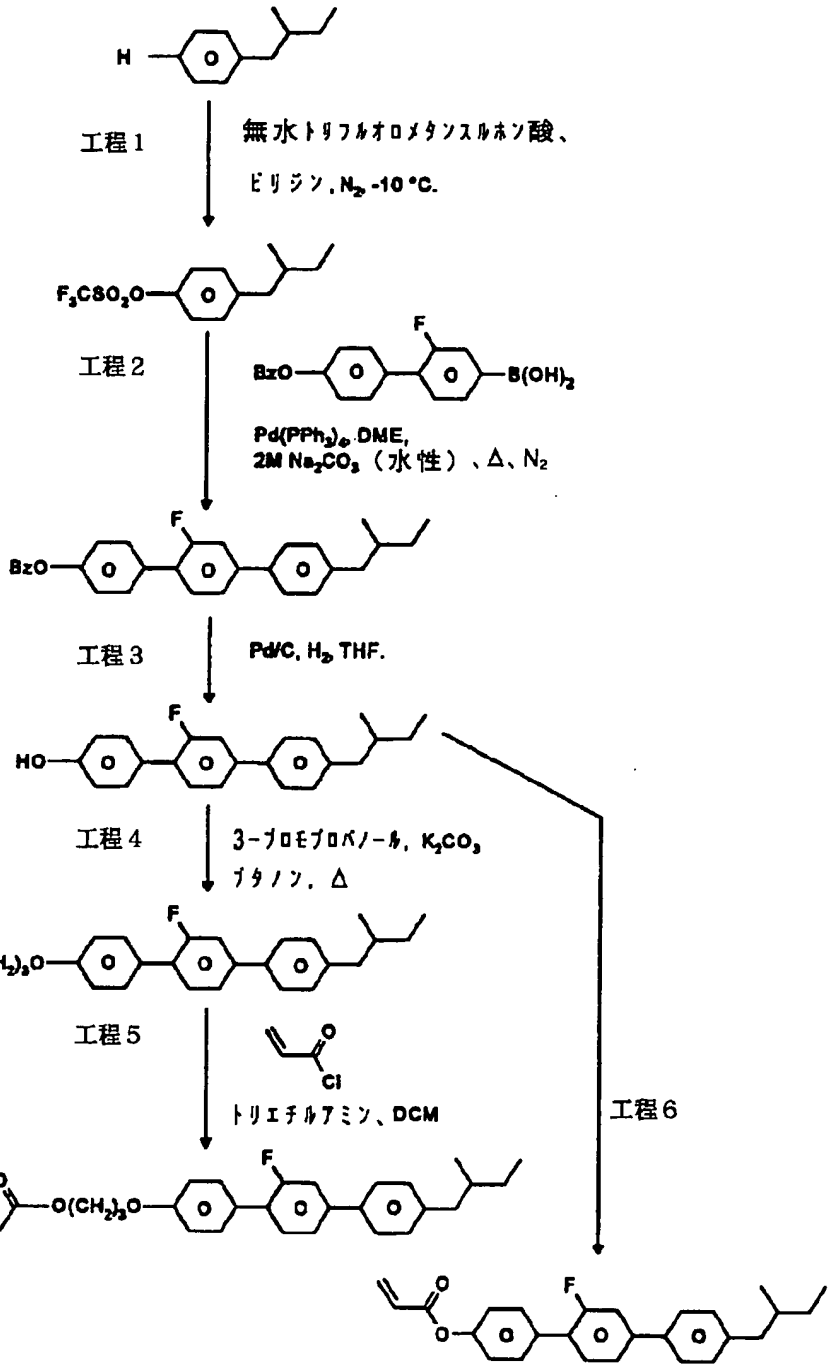


ＤＭＥ＝ジメトキシエタン
ＤＣＭ＝ジクロロメタン

【００１８】

【化１２】反応経路２

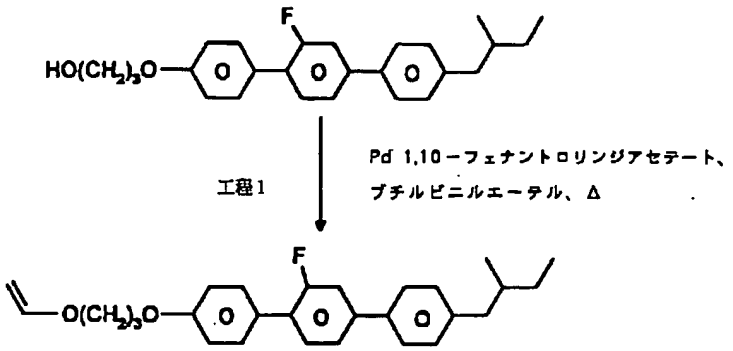
11　　12



【００１９】

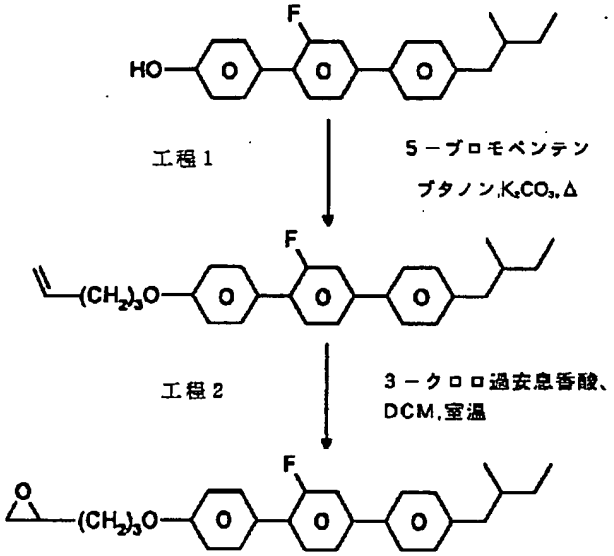
40　【化１３】反応経路３

13　　14



【0020】

＊　＊【化14】反応経路4



【0021】本発明のディスプレイは、光に対して透過性であり、以下の記載において基板と称する2枚の一対のプレートを備えており、これらのプレートは、その対向側に電極を備えており、この電極は、例えばIn_2O_3・SnO_2から製造されている。この電極上には、例えばラビングしたポリイミドまたはポリアミドからなる配向層を備えており、これによって本発明による液晶物質を電極間に垂直配向させることができる。このようにして形成された、電極を備えている基板を配置し、例えば環状部品により空隙を封止し、次いでこの基板と環状部品との間の空間に本発明による液晶物質を満すことによってセルが形成される。実施に際しては、上記環状部品の代りに、エポキシ化合物の結合層を使用することができる。

【0022】液晶物質は、電極層を備えている2枚の基板の間に毛細管により充填することができ、次いで引続いて、例えばUV光の照射により、好ましくはイルガキュア（Ｉｒｇａｃｕｒｅ）（登録商品名）またはデガキュア（Ｄｅｇａｃｕｒｅ）（登録商品名）などの光開始剤の存在の下で、硬化させる。あまり魅力的な方法ではないが、もう一つの方法として、基板上にＬＣ物質を塗布し、引続いて硬化させることもできる。この薄膜は剥離することができ、次いで電極層を備えた2枚の基板間に配置することができる。その上にＬＣ物質が施されている基板が電極層を付与することもでき、この場合には、第二の電極層を適用し、場合により塗布され、硬化された薄膜の上に第二の基板を適用することによって、電気光学装置を得ることもできる。

【0023】本発明による電気光学装置は、少なくとも1個の電極およびまた存在する場合に、組合わされている基板が透明であることから、反射によりまたは透過により動作させることができる。これらの装置は両方ともに通常、偏光子を備えておらず、その結果として、明確により大きい光透過が得られ、例えばＴＮまたはＳＴＮセルなどの慣用の液晶装置に比較して、これらの装置の製造が技術的に格別に簡単になる。

【0024】一般に、正の誘電異方性を有するネマティック液晶は、好ましい液晶であり、これはこのような混合物の薄膜が垂直配向（オン状態の場）に電気的に切換えられ、従ってすっきりとした透明に見え、他方オフ状態は通常、セル内の配向により決定されるデバイスで使用されるからである。このセル内の配向は通常、平行配

15

向であり、これによってフォーカルコニック（僅かな散乱）またはグランジャン（着色）のどちらかが得られる。どの程度の電圧を印加するかまたは降下させるかによって、オフ状態の場で、着色グランジャン状態または僅かに散乱するフォーカルコニック状態のどちらかにフリップすることができる。さらにまた、少量の液晶を添加することによって、それぞれの状態を安定化して、状態の一つが着色状態（グランジャン構造）または実質的にクリアーまたは僅かな光散乱状態（フォーカルコニック状態）にある、双安定性デバイスを得ることができる。黒色背景に対して配置すると、着色部分と黒色部分との間のコントラストが明確に見られる。

【００２５】この色は、下記方程式に従い、コレステリックらせんのピッチ長さに依存する：

【数１】

$$L_{max} = \bar{n} P \sin \theta$$

$\bar{n}$＝ＬＣの平均屈折率
Ｐ＝ピッチ長さ
θ＝視覚

【００２６】ネマティックホストにカイラルドーピング剤を添加した場合に得られるピッチ長さは、ＬＣ分子の偏光能力に依存する、すなわち偏光能力が大きいほど、この能力は得られるピッチ長さを狭くする（より大きいツィスト力）。従って、非極性ホストを使用することによって、一定の色を生成させるのに要するカイラルドーピング剤の量を相当して変えることができる。このカイラル成分の「配合」に係わるもう一つの用途には、カイラル成分を反応性液晶（例えば、式ＩＩで表わされる液晶）と混合し、カイラル性の着色した反応性ＬＣ混合物を生成させる用途があり、このカイラル性の着色した反応性ＬＣ混合物は、薄膜に塗布し、次いでＵＶ光により重合させて、着色したポリマー薄膜を得ることができ＊る。上記反応性のカイラルＬＣは、２０～８０％の量で含有させることができ、従って反応性の非カイラルＬＣ含有量は８０～２０％である。

16

【００２７】セル厚さが増加するに従い、立上がり温度は上昇するが、減衰時間は一定のままである。この減衰時間は、ネットワーク分子の含有量が増加するに従い、急速に減少する。従って、整えられるべき数値は、セル厚さではなく、ネットワーク分子間の平均距離である。このことは、標準ネマティックセルにおける減衰時間（数百ミリセカンド）と比較して、短い減衰時間を説明している。さらに特に、数ミリセカンドの減衰時間を得ることもできる。本発明による新規なカイラル反応性液晶化合物および組成物は、各種の光学用途および電気光学用途で使用することができるコレステリック薄膜の調製に格別に適している。さらにまた、これらは装飾用の着色薄膜として有用である。これらの中の一部は熱発色性を示すことから、これらは温度指示体として、特にそれらの重合程度に応答する可逆性または不可逆性の温度指示体として使用することができる。

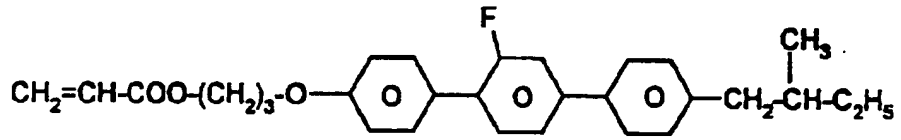
【００２８】

【実施例】本発明を下記の本発明による液晶材料の製造例によりさらに詳細に説明する。中間相形成相は、下記の略語で示す：

Ｋ　　：結晶
Ｎ　　：ネマティック
Ｓ　　：スメクティック
ＢＰ　：ブルーフェーズ
Ｎ＊　：カイラルネマティック（コレステリック）
ＨＴＰ：らせんツイスト力

【００２８】例１

【化１５】



ａ）（Ｓ）－（＋）－２′－フルオロ－４－（３－ヒドロキシプロポキシ）－４′′－（２－メチルブチル）－１，１′：４′，１′′－ターフェニルの製造は、反応経路２の工程４に従い、（Ｓ）－（＋）－２′－フルオロ－４－ヒドロキシ－４′′－（２－メチルブチル）－１，１′：４′，１′′－ターフェニルを使用して行った；５．６ｇ（収率：９６％）、ＨＰＬＣ（高速液体クロマトグラフィー）による純度：９５％。　ＭＳ：ｍ／ｚ３９４、３９３、３９２（Ｍ？？）、３９１、３３７、３３６、３３５、３３４、３３３、２７９、２７８、２７７、２７６、２４９、２４８、２３３、２２０、２０７、１８４、１７０、１３９、１３８、１１５、９１、７７、５９、５７、４１、３２、２９、２７。

【００３０】ｂ）（Ｓ）－（＋）－４－（３－アクリロイルオキシプロポキシ）－２′－フルオロ－４′′－（２－メチルブチル）－１，１′：４′，１′′－ターフェニルの製造は、反応経路２の工程５に従い、（Ｓ）－（＋）－２′－フルオロ－４－（３－ヒドロキシプロポキシ）－４′′－（２－メチルブチル）－１，１′：４′，１′′－ターフェニルを使用して行った；１．６ｇ（収率：６５％）、ＨＰＬＣによる純度：９９％。Ｃ　６５．５（Ｓｃ＊　５０．１）Ｎ＊　１０４．０ＢＰ１０４．５Ｉ、ＨＴＰ＝４．８３１μm^{-1}　。

ＭＳ：ｍ／ｚ４４８、４４７、４４６（Ｍ＋）、３８９、３３５、３３３、３１７、２７８、２７７、２７

17

6、249、248、233、220、183、139、115、114、113、85、73、58、57、55、41、29。

【0031】例2

(S)－(+)－2′－フルオロ－4′′－(2－メチルブチル)－4－(ペント－5－エニルオキシ)－1,1′:4′,1′′－ターフェニル

(S)－(+)－2′－フルオロ－4′′－(2－メチルブチル)－4－(ペント－5－エニルオキシ)－1,1′:4′,1′′－ターフェニルの製造は、反応経路4の工程1に従い、(S)－(+)－2′－フルオロ－4－ヒドロキシ－4′′－(2－メチルブチル)－1,1′:4′,1′′－ターフェニルおよび5－ブロモペント－1－エンを使用して行った；1．2g(収率：86%)、HPLCによる純度：93%。

MS：m／z404、403、402(M+)、373、347、346、345、334、333、303、279、278、277、276、249、248、233、220、202、183、157、139、115、91、69、57、41、29。

【0032】例3

(S)－(+)－4－(5－エポキシペンチルオキシ)－2′′－フルオロ－4′′－(2－メチルブチル)－1,1′:4′,1′′－ターフェニル

(S)－(+)－4－(5－エポキシペンチルオキシ)－2′′－フルオロ－4′′－(2－メチルブチル)－*1,1′:4′,1′′－ターフェニルの製造は、反応経路4の工程2に従い、(S)－(+)－2′－フルオロ－4′′－(2－メチルブチル)－4－(ペント－5－エニルオキシ)－1,1′:4′,1′′－ターフェニルを使用して行った；0．4g(収率：41%)、HPLCによる純度：98．9%。C33．1Sc＊ 42．7N＊ 88．5I、HTP＝4．902μm^{-1}。

MS：m／z419、418(M+)、361、335、334、303、279、277、248、233、183、139、91、86、85、57、41、29。

18

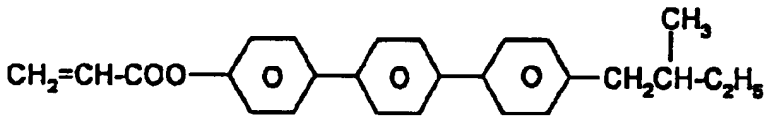
【0033】例4

(S)－(+)－2－フルオロ－4′′－(2－メチルブチル)－4－(3－ビニルオキシプロポキシ)－1,1′:4′,1′′－ターフェニル

(S)－(+)－2－フルオロ－4′′－(2－メチルブチル)－4－(3－ビニルオキシプロポキシ)－1,1′:4′,1′′－ターフェニルの製造は、反応経路3の工程1に従い、(S)－(+)－2′－フルオロ－4－(3－ヒドロキシプロポキシ)－4′′－(2－メチルブチル)－1,1′:4′,1′′－ターフェニルを使用して行った；1．3g(収率：56%)、HPLCによる純度：97．8%。

【0034】例5

【化16】



a)(S)－(+)－4－ベンジルオキシ－4′′－(2－メチルブチル)－1,1′:4′,1′′－ターフェニル

(S)－(+)－4－ベンジルオキシ－4′′－(2－メチルブチル)－1,1′:4′,1′′－ターフェニルの製造は、反応経路1の工程1に従い、(S)－(+)－4－ブロモ－4′－(2－メチルブチル)ビフェニルおよび4－ベンジルオキシフェニルホウ酸を使用して行った；12．0g(収率：60%)、HPLCによる純度：99%。

MS：m／z407、406(M+)、349、317、316、259、258、231、230、215、202、165、92、91、89、65、57、41、28。

【0035】b)(S)－(+)－4－ヒドロキシ－4′′－(2－メチルブチル)－1,1′:4′,1′′－ターフェニル

(S)－(+)－4－ヒドロキシ－4′′－(2－メチルブチル)－1,1′:4′,1′′－ターフェニルの製造は、反応経路1の工程2に従い、(S)－(+)－4－ベンジルオキシ－4′′－(2－メチルブチル)－1,1′:4′,1′′－ターフェニルおよび不均一系触媒として、5重量／重量%木炭上パラジウムを使用して行った；7．5g(収率：84%)、HPLCによる純度：97%。

MS：m／z318、317、316(M+?)、287、272、261、260、259、257、240、239、226、215、202、189、178、166、165、152、139、129、115、107、101、89、77、65、57、55、41、29、28。

【0036】c)(S)－(+)－4－アクリロイルオキシ－4′′－(2－メチルブチル)－1,1′:4′,1′′－ターフェニル

(S)－(+)－4－アクリロイルオキシ－4′′－(2－メチルブチル)－1,1′:4′,1′′－ターフェニルの製造は、反応経路1の工程3に従い、(S)－(+)－4－ヒドロキシ－4′′－(2－メチルブチル)－1,1′:4′,1′′－ターフェニルを使用して行った；0．3g(収率：13%)、HPLCによる

19

純度：95%。C194S204．4N＊ 216．8BP217．8I、HTP＝5．780μm^{-1}。

MS：m／z372、371、370（M+）、318、317、316、313、261、260、259、258、257、231、230、215、202、189、165、139、115、57、55、41、29、28、27。

【0037】例6

a）（S）－（+）－4－（2－メチルブチル）フェニル トリフルオロメタンスルホネート

（S）－（+）－4－（2－メチルブチル）フェニル トリフルオロメタンスルホネートの製造は、反応経路2の工程1に従い、（S）－（+）－4－（2－メチルブチル）フェノールを使用して行った；46g（収率：92%）、HPLCによる純度：93%。

MS：m／z296（M+）。

【0038】b）（S）－（+）－4－ベンジルオキシ－2′－フルオロ－4′′－（2－メチルブチル）－1，1′：4′，1′′－ターフェニル

（S）－（+）－4－ベンジルオキシ－2′－フルオロ－4′′－（2－メチルブチル）－1，1′：4′，1′′－ターフェニルの製造は、反応経路2の工程2に従い、4′－ベンジルオキシ－2－フルオロ－4－ビフェニルホウ酸および（S）－（+）－4－（2－メチルブチル）フェニル トリフルオロメタンスルホネートを使用して行った。粗生成物はo－キシレン（80ml）から再結晶させた；14．5g（収率：66%）、HPLCによる純度：94%。

MS：m／z424（M+）。

【0039】c）（S）－（+）－2′－フルオロ－4＊′′－（2－メチルブチル）－1，1′：4′，1′′－ターフェニル

（S）－（+）－2′－フルオロ－4′′－（2－メチルブチル）－1，1′：4′，1′′－ターフェニルの製造は、反応経路2の工程3に従い、（S）－（+）－4′－ベンジルオキシ－2′－フルオロ－4′′－（2－メチルブチル）－1，1′：4′，1′′－ターフェニルおよび不均一系触媒として、5重量／重量%木炭上パラジウムを使用して行った；11g（収率：98%）、HPLCによる純度：94%。

MS：m／z334（M+）。

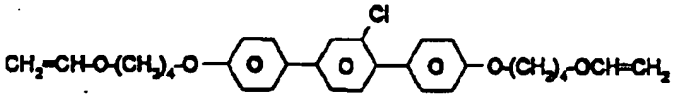
【0040】d）（S）－（+）－4－アクリロイルオキシ－2′－フルオロ－4′′－（2－メチルブチル）－1，1′：4′，1′′－ターフェニル

（S）－（+）－4－アクリロイルオキシ－2′－フルオロ－4′′－（2－メチルブチル）－1，1′：4′，1′′－ターフェニルの製造は、反応経路2の工程6に従い、（S）－（+）－2－フルオロ－4－ヒドロキシ－4′′－（2－メチルブチル）－1，1′：4′，1′′－ターフェニルを使用して行った；2．0g（収率：70%）、HPLCによる純度：99．1%。C61．5N＊ 167．2BP167．8I、HTP＝5．051μm^{-1}。

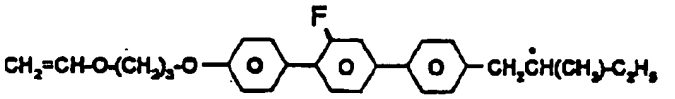
MS：m／z390、389、368（M+）、336、335、334、331、290、279、278、277、261、249、233、220、207、183、157、133、115、91、65、57、55、41、29、27。

【0041】例7

【化17】



50 %



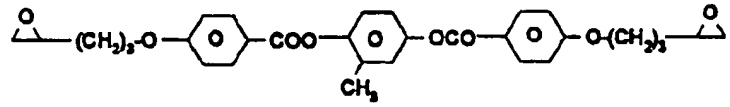
50 %

からなる混合物を調製する。λ_{m}＝540nm

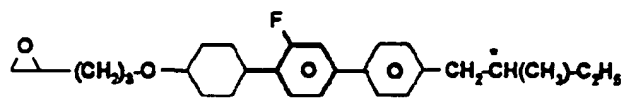
室温まで過冷し、次いで3日かけてゆっくりと結晶化させる。

※【0042】例8

【化18】



50 %



50 %

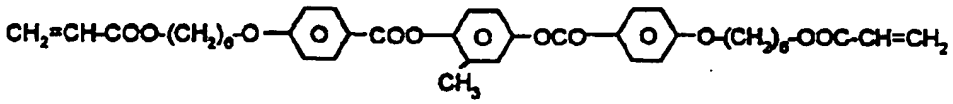
からなる混合物を調製する。K42N＊ 130I；λ_{m}＝560nm

室温まで過冷し、次いで一晩かけて結晶化させる。

【0043】例9

21　　22

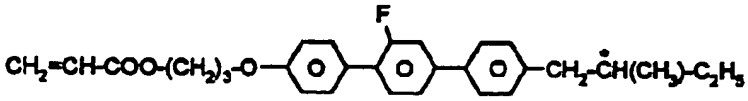
５０重量％の　　＊　＊【化１９】



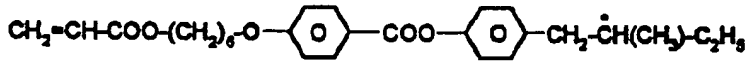
および５０重量％の下記構造を有するカイラルモノアクリレート：　　※【化２０】

※

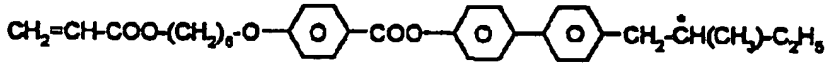
9A:



9B:



9C:



からなる混合物を調製する。

【００４４】この混合物は、下記の相転移温度を示す：

９Ａ：Ｋ６１Ｎ＊　１０４Ｉ

９Ｂ：Ｋ６４（Ｎ＊　５９）Ｉ

９Ｃ：Ｋ６０Ｎ＊　１１８Ｉ

１％の市販の光開始剤を添加し（コード番号：イルガキュア（Ｉｒｇａｃｕｒｅ）ＩＲ６５１）、次いでこの混合物を光重合させ、コレステリック薄膜を得る。生成するフィルムは下記の物性を示す。

【００４５】

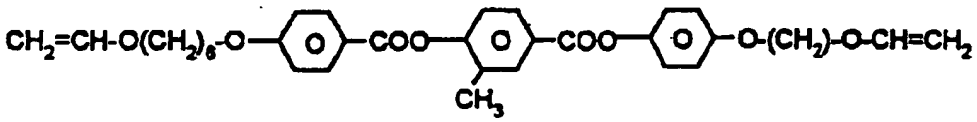
【表１】

混合物	硬化温度 [°C]	λmax [nm]	Δλ [nm]
9A	85	515	95
9B	40	515	65
9C	85	645	75

本発明のカイラルターフェニル化合物は、市販のカイラル化合物に比較して、明確により広いバンド巾（△λ）をもたらす。

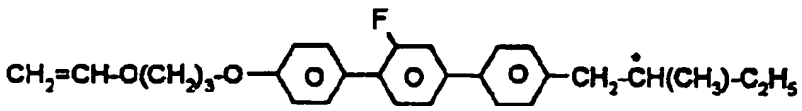
☆【００４６】例１０

５０重量％の　　☆　【化２１】



および５０重量％の下記構造を有するカイラルモノビニルエーテル：　　【化２２】

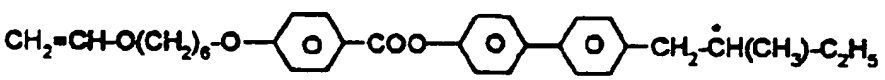
10A:



10B:



10C:



23　　24

からなる混合物を調製する。

【００４７】この混合物は、下記の相転移温度を示す：

１０Ａ：Ｋ３４Ｎ＊　（?）Ｉ

１０Ｂ：Ｋ５０Ｎ＊　１１８Ｉ

１０Ｃ：Ｋ６５Ｎ＊　１２０Ｉ

１％の市販の光開始剤　ＩＲ６５１および１％の市販の＊光開始剤　デガキュア（Ｄｅｇａｃｕｒｅ）Ｋ１８５を添加し、次いでこの混合物を光重合させ、コレステリック薄膜を得る。生成するフィルムは下記の物性を示す。

【００４８】

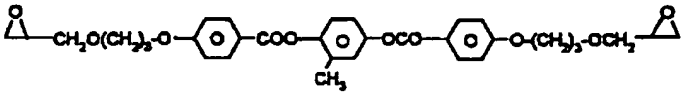
【表２】

混合物	硬化温度 [°C]	λmax [nm]	Δλ [nm]
10A	85	530	115
10B	40	515	65
10C	85	720	115

【００４９】例１１

５０重量％の　※【化２３】

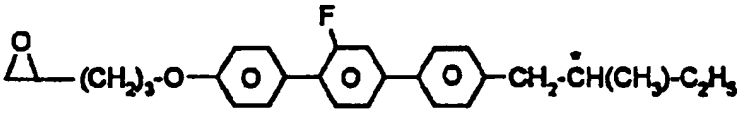
※



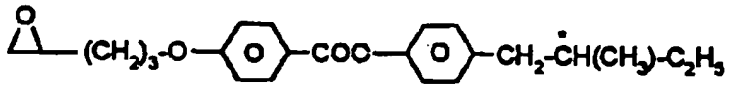
および５０重量％の下記構造を有するカイラルモノエポキシ化合物：　★【化２４】

★20

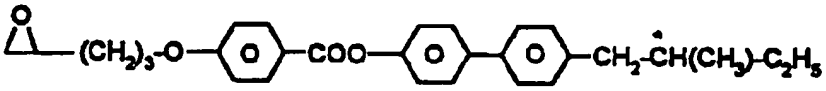
11A:



11B:



11C:



からなる混合物を調製する。

【００５０】この混合物は、下記の相転移温度を示す：

１１Ａ：Ｋ３３Ｎ＊　１０７Ｉ

１１Ｂ：Ｋ３５Ｎ＊　（?）Ｉ

２　１１Ｃ：Ｋ５３Ｎ＊　１２７Ｉ

１％のＩＲ６５１および１％のＫ１８４を添加し、次いでこの混合物を光重合させ、コレステリック薄膜を得る。生成するフィルムは下記の物性を示す。

【００５１】

【表３】

混合物	硬化温度 [°C]	λmax [nm]	Δλ [nm]
11A	85	500	140
11B	40	520	75
11C	85	650	90

フロントページの続き

(71)出願人　591032596
Ｆｒａｎｋｆｕｒｔｅｒ　Ｓｔｒ．　250，Ｄ－64293　Ｄａｒｍｓｔａｄｔ，Ｆｅｄｅｒａｌ　Ｒｅｐｕｂｌｉｃ　ｏｆ　Ｇｅｒｍａｎｙ
(72)発明者　マーク・ゴールディング
ドイツ連邦共和国　デー－64293　ダルムシュタット　フランクフルター　シュトラーセ　250
(72)発明者　デービッド・コーツ
ドイツ連邦共和国　デー－64293　ダルムシュタット　フランクフルター　シュトラーセ　250
(72)発明者　サイモン・グリーンフィールド
ドイツ連邦共和国　デー－64293　ダルムシュタット　フランクフルター　シュトラーセ　250